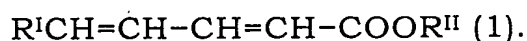


**Japanese Publication for Examined Patent**  
**Application No. 18895/1962 (Tokukousho 37-18895)**

*The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.*

**Detailed Description of the Invention**

The present invention pertains to a production of a polymer having a highly regular structure comprising an unsaturated ester and an acid having at least two unsaturated conjugated double bonds and having a general formula:



The present invention also relates to a salt of a polyacid obtained by oxidizing the polymer.

An object of the present invention is to provide a method for attaining a polymer in the aforementioned form with the help of an anion catalyst, particularly a metal compound belonging to Group I in the periodic table.

It is found that the most active compound of the aforementioned compounds is a lithium compound, particularly lithium alkyl, lithium allyl, lithium amide, and lithium ketyl. In addition, it is found that sodium alkyl is also active.

A thermoplastic or a cross-linking polyester can be saponified with an alkaline medium so as to obtain polyamide.

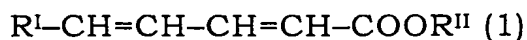
Such a polyacid is derived from non cross-linked polyester, and is easily saponified. For example, a polyacid that is derived from a cross-linked polyester which show remarkable surface

activity when dissolved in an alkaline solution, can be used as a cation exchange resin.

Embodiments of the present invention are as follows.

1 A polymerization method of an ester, the method being characterized by comprising:

polymerizing an ester having at least two double unsaturated bonds, at a temperature in a range of + 100°C to - 120°C, in the presence of a catalyst having a metal compound of Group I in the periodic table, so as to obtain a polymer having a highly regular structure, the ester having a general formula:



where  $R^I$  and  $R^{II}$  are identically or independently selected from the group consisting of an alkyl group, a cycloalkyl group, the allyl group, an anylkyl group and the substitution product thereof.

2 The method as set forth in 1, in which the catalyst is a lithium compound.

3 The method as set forth in 2, wherein the lithium compound is butyl lithium.

4 The method as set forth in 2, wherein the lithium compound is lithium fluorenyl.

5 The method as set forth in 2, wherein the lithium compound is lithium dimethylamide.

6 The method as set forth in 2, wherein the lithium compound is lithium ketyl.

7 The method as set forth in 1, which the catalyst is a sodium alkyl compound.

8 The method as set forth in 7, wherein the sodium alkyl is sodium octyl.

9 The method as set forth in 1 through 8, wherein the polymerization is performed in a temperature in a range of + 20°C to - 100°C.

10 The method as set forth in 1 through 9, wherein the R<sup>I</sup> is selected from the group consisting of a methyl and a phenyl.

11 The method as set forth in 1 through 9 wherein the R<sup>II</sup> is selected from the group consisting of a methyl, an ethyl, an isopropyl, a butyl, an isobutyl, and a hexadecyl.

12 The polymerization method as set forth in 1, wherein methyl ester of sorbic acid is polymerized to a crystalline polymer of a highly regular structure.

13 The polymerization method as set forth in 1, wherein an ethyl ester of sorbic acid is polymerized to a crystalline polymer of a highly regular structure.

14 The polymerization method as set forth in 1, wherein an isopropyl ether of sorbic acid is polymerized to a crystalline polymer of a highly regular structure.

15 The polymerization method as set forth in 1, wherein a butyl ester of sorbic acid is polymerized to a crystalline polymer of a highly regular structure.

16 The polymerization method as set forth in 1, wherein an isobutyl ester of sorbic acid is polymerized to a crystalline polymer of a highly regular structure.

17 The polymerization method as set forth in 1, wherein a dodecyl ester of sorbic acid is polymerized to a crystalline polymer of a highly regular structure.

18 The polymerization method as set forth in 1, wherein a methyl ester of  $\beta$ -styryl acrylate is polymerized to a crystalline polymer of a highly regular structure.

19 The polymerization method as set forth in 1, wherein a methyl ester of  $\beta$ -styryl acrylate is polymerized to a crystalline polymer of a highly regular structure.

20 The polymerization method as set forth in 1, wherein an ethyl ester of  $\beta$ -styryl acrylate is polymerized to a crystalline polymer of a highly regular structure.

21 The polymerization method as set forth in 1, wherein a methyl ester of  $\beta$ -vinyl acrylate is polymerized to a crystalline polymer of a highly regular structure.

22 The polymerization method as set forth in 1 through 21, wherein the polymerization is performed in the presence of one or more types of solvents selected from the group consisting of an aliphatic hydrocarbon, an aromatic hydrocarbon and an organic compound having a Lewis basicity.

23 The method as set forth in 22, wherein the solvent is toluene.

24 The method as set forth in 22, wherein the solvent is heptane.

25 The method as set forth in 22, wherein the solvent is a Lewis organic base which contains oxygen.

26 The method as set forth in 25, wherein the solvent is selected from the group consisting of ethyl ether, anisole, tetrahydrofuran, diethylene glycol, and diethyl ether.

27 The method as set forth in 22, wherein the solvent is a Lewis organic base which contains nitrogen.

28 The method as set forth in 27, wherein the solvent is selected from the group consisting of pyridine, dimethyl aniline, and tributylamine.

29 The method as set forth in 22, wherein the solvent is a tertiary phosphine.

30 The method as set forth in 1 through 21, wherein the method is performed in the presence of a hydrocarbon solvent and an onium salt of  $[R_nA]_mX_b$ , where R is a hydrocarbon residue, A is an element selected from the group consisting of N, P and S, X is an anion residue, and m, n and P are integers.

31 A thermoplastic material of the polymer attained in the method of any of the aforementioned methods.

公告 昭 37.12.21 出願 昭 36.4.10 特願 昭 36-12771  
優先権主張 1960.8.1 (イタリア国)

発 明 者	ギウリオ、ナツタ	イタリー国ミラン、ラルゴ、グイド、 ドネガニ1-2
同	マリオ、フアリナ	同 所
同	マリオ、ドナティ	同 所
出 願 人	モンテカチニ、ソシエ タ、ゼネラル、ベル、 ランダストリア、ミネ ラリア、エ、シミカ	同 所
代 表 者	ロベルド、ピラニ	
同	アルベルト、マリオ、 フェラリ	
代理人 弁理士	中 松 潤 之 助	

(全8頁)

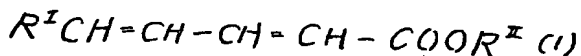
二重共軛結合を有する酸または不飽和エステルから高度の規則的構造をする重合体を製造する方法

#### 図面の簡単な説明

図は本発明製品のX線スペクトルを示すグラフです。

#### 発明の詳細な説明

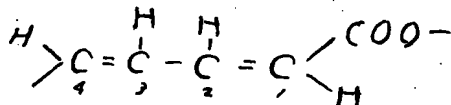
本発明は不飽和エステルと少なくとも2個の二重不飽和共軛結合を有し、一般式



(ただしR<sup>I</sup>とR<sup>II</sup>は同種または異種で、水素原子またはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはアラルキル基またはその置換体で1乃至16個の炭素原子を有するもの)なる酸とから高度規則的構造を有する重合体の製造に係るものである。

本発明はまた上記の重合体を鹼化して得られるポリアシッドの塩類に係るものである。

上記の単量体は置換基として



なる式で示す基を使用したブタジエン-1-カルボン酸またはエステルあるいは1-カルボキシまたはカーボアルコキシ-ブタジエンと呼ぶことができる。

この単量体から理論的に得られる重合体の立体規則的な単純な構造は非常に多数である。なぜならば位置1および4に異なる置換基を有することができ、また2個の不飽和結合を有するからである。

この立体規則的構造に対しては科学刊行物(例えばジー・ナタ、エム・フアリナおよびエム・ベラルド著、シミカエイダストリア42・255(1960)に示すように呼ぶことができる。

重合は例えば主としてまたは判定的に1-2, 3-4または1-4にまたさらに他の部分に生じる。上記の始めの三つの場合に限定すれば主鎖または側鎖にシス-およびトランス配置の両者を考えることができ、さらに各単量体単位に存在する2個の非対称炭素原子(R<sup>I</sup>が水素である時非対称炭素原子に対しそれぞれ)のいずれに対してもイソタクチックまたはシンジオタクチックの立体配置を考えることができる。

多くの立体異性体を考慮する時規則的構造(可能な形のただ1種にのみ相当する)を示す重合体を得ることは不可能または少なくとも非常に困難であると考えられるが、本発明者等は驚くべきことには、本発明の条件の下で操作する時X線検査で非常に高度の結晶性を示す規則的立体構造を有する重合体得られることを発見した。

一般式(I)からなる単量体の異なる純粋な立体異性体を使用することによってある異なる配置が得られた。

2種の異なる置換基を1および4に有する2個の二重共軛結合を有する化合物に対しては4個の立体異性体が可能であることは周知である。

一般に得られるソルビン酸(または4-メチル-1-カルボキシブタジエン)  $CH_3-CH=CH-CH=CHCOOH$ はトランス-トラン

ス配置を有するが、しかしシス—トランス、トランス—シスおよびシス—シス異性体もまたある文献で既知である。

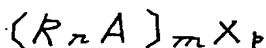
4—位置におけるすべての置換基が等しい時はこれの単量体の立体異性体は僅かに2種即ちシス—立体異性体およびトランス—異性体である。

本発明の目的はアニオン型触媒特に週期律表第1族に属する金属の化合物の助けで上記の形の重合体を得る方法を提供するにある。

上記の化合物の中で最も活性なものはリチウム化合物特にリチウムアルキル、リチウムアリル、リチウムアミド、リチウムケチルであることが判明した。またナトリウムアルキルも活性であることが判明した。

本発明は一般に無水溶剤またはその混合物中で行われる。溶剤は不活性（脂肪族または芳香族炭化水素）でもよく、あるいはレヴィスにより塩基性を示すもの（例えばジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール等のごときエーテル、ピリジン、トリブチルアミンのごとき第3級アミン、トリフェニルホスフィンのごとき第3級ホスフィン）でもよい。上記の化合物は触媒系と錯化合物を形き成でる。

式



（ただしRは炭化水素残基、AはN、P、Sからなる群の元素、Xは陰イオン残基例えばハロゲンまたは硫黄含有陰イオン等、mおよびnは整数）を有するいわゆるオニウム塩も同じ性質を示す。

リチウムアルキル化合物は炭化水素溶剤（例えばトルエン）中で $[N(C_4H_9)_4]^+$ と反応して共に一般式（I）の単量体の重合を接触的に促進する二液層を生じる。

迅速に重合するためには反応混合物中に存在すべき触媒の量は非常に広範囲に変化できる。

一般的に言えば不活性ガスで、+100乃至-120℃、好ましくは+20乃至-100℃の温度で操作する。

次に重合可能な化合物を示す。即ち次のブタジエン—1—カルボン酸のメチルー、エチルー、プロピルー、イソプロピルー、ブチルー、イソブチルー、第二ブチルー、第三ブチルー、アミルー、イソアミルー、ネオペンチル、ラウリルー、ケチルー、シクロヘキシル—およびベンジルエステルがあげられる。

1—カルボキシ—ブタジエン（ $\beta$ —ビニルアクリル酸またはペンタジエノン酸）、4—メチルー1—カルボキシ—ブタジエン（またはソルビン酸）、4—イソプロピルー1—カルボキシ—ブタジエン、4—シクロヘキシル—1—カルボキシブタジエン、4—フェニルー1—カルボキシ—ブタジエン（ $\beta$ —スチリルアクリル酸）、4—トリルー1—カルボキシ—ブタジエン。

上記の重合条件下で得られる重合体はテトララヒドロナフタリン中で130℃または $CHCl_3$ 中で30℃で測定した時1または2単位（ $\times 100 cm^3/g$ ）を越す固有粘度を有する高分子単線状重合体からなる。

この重合体は1・4—結合で得られ、赤外線検査で残存二重結合の本質的なトランス—構造を示す。X線検査では高度結晶性を示し、これは二重結合配置にのみ限定されない高度の立体規則性を証明するものである。従つて各単量体単位に対する鎖中に2個の非対称炭素原子または $R^1$ がHの場合1個の非対称炭素原子の立体配位の規則性の存在を許容することが必要である。

この重合体は典型的な非対称の炭素原子を含有し、その非対称が問題の炭素原子に直接隣接した量の相違から生じることを観察することが重要である。この非対称は無限の長さを有するものと考えられる鎖中にも存在し、これはイソタクチックポリ $\alpha$ —オレフィンに生じるものとは異り、後者の場合には問題となつている原子に結合する鎖の2個の部分の異なる長さおよび（または）配置によるものであつてはならない。

本発明で得られる重合体は2または3個の立体異性中心（ $R^1$ が水素であるかまたは水素とは異なるのに応じて）を示し、またすべてのこれらの中心が鎖の少くとも長い区分における連続する単量体単位において同じ立体配置である場合にのみ最高の立体規則性が得られる。

ソルビン酸のエステルから出発して本発明方法で得られる種々の重合体に対しX線検査を行つて1・4—トランスポリブタジエンの波長に相当する約4.8Åの同定点を測定した。

この検査は非対称炭素原子の立体規則性はイソタクチックのものであることを示している。事実もしこの立体規則性がシンジオタクチック型であれば単量体単位に相当する少くとも二重の同定点が見られなければならない。

4—フェニルー1—カルボキシブタジエン（ $\beta$ —スチリルアクリル酸）のメチルエステルの重合

体また高度結晶性であることが判明した。

この場合には非対称炭素原子の両側の基は著しい大きさを示し、結晶性は両非対称炭素原子が立体規則性構造を有することを立証している。

従つてこの重合体はトリータクチック重合体の最初のものであり、ジイソタクチック重合体の名称法を応用して、その重合体はエリスローまたはスレोजーイソトランスタクチック重合体と呼ぶことができる。

ポリブチルソルベートの結晶構造を研究することによつてこの重合体がエリスロージイソトランスタクチック構造を有することが立証された。

R<sup>I</sup>がHの場合には重合体はジタクチック重合体のみであり、さらに正確にはイソトランスタクチック重合体である。

この新規な重合体はその置換基の異なる性質のために互に異つた非常に多数の重合体からなる。

本発明の重合体は例えば異なる溶融点、異なる溶解性を有する物理的性質の観点から異なり、ポリオレフィンと見られるものと同様に、置換基の分子量の増加は常に溶融点の増加ならびに溶解度の低下を生じるものではない。

事実置換基R<sup>II</sup>が線状鎖を有する場合には置換基の分子量は、巨大分子に化学的に結合した可塑剤として作用するその置換基の鎖の移動性のために溶融温度の低下を生じる。

本発明による高度結晶性を有する重合体は低い結晶性、分子量を有し、ステレオブロック構造を有する重合体から溶剤抽出で分離できる。

一般式(1)の単量体から得られる重合体は2個の反応官能基、即ちエステル化したカルボキシ基、および二重不飽和結合を有し、従つて上記の基の両者に反応できる。

これはそれ自体熱可塑性重合体として作用し幾回も成形することができ(溶融が可塑性である)延伸によつて配向でき繊維に押出すことができ、また熱可塑性重合体に対し普通に採用される方法で加工できる。

本発明で得られる重合体の繊維は興味ある特性を示し、特にポリメチルソルベータからの繊維(紡糸、延伸後4乃至4.5/g denの最終抗張力10乃至15%の切断伸率)、ポリブチルソルベータからの繊維およびポリメチルベータジエナート(β-ビニルアクリレート)からの繊維が興味がある。この場合繊維は弾性であり、700%まで延伸した後に繊維は高い可塑性を有する。

しかし基開始剤を単独または他単量体と共に加えると、二重結合において重合または共重合による結合が生じ、不溶性かつ熱硬化性のポリエステルを形成する。

他の交叉結合は多官能アルコールまたは相当するオキシド(例えばエチレングリコール、エチレンオキシド等)を好ましくはトランスエステル化触媒の存在下で添加することによつてカルボキシ基に作用させることによつて得られる。カルボキシ基の存在は重合体に接着性を与え、従つてこの重合体を単独または混合物としてペイントの製造に使用できる。

さらにこれらの極性基は重合体の着色剤への結合性を改良する。

熱可塑性または交叉結合したポリエステルはアルカリ媒剤で鹼化してポリアミドとなすことができる。

かかるポリアミドは非交叉結合ポリエステルから誘導され、容易に鹼化される。例えばこれをアルカリ性溶液にとかすと顕著な表面活性を示す他方交叉結合したポリエステルから誘導したものは陽イオン交換樹脂として使用できる。

図面には粉末のX線スペクトル(CuKα)が示されている(ガイガー計数器で測定したもの)縦座標には比強度をなし、横座標には2θが示される。

次の実施例は本発明を説明するためのもので、これに限定されるものではない。

#### 実施例 1

BaOで蒸溜して精製した9.6gのメチルソルベート(トランストランスジメチルカーボメトキシブタジエン)と40mlの無水トルエンを炭素の下で乾燥試験管に入れた。

-70℃に冷却した後にブチルリチウム(6ミリモル)をペンタンにとかした溶液2mlをピペットで導入した。重合は-40℃で16時間行い、次いで得られた混合物をメタノールで凝固させた。生成物をメタノールで洗い、乾燥した。

かくして得られた重合体(8.7g)はX線検査で結晶性(図面A)であつた。135℃のテトラヒドロナフタレン中での固有粘度は $0.5 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ であつた。溶融点を偏光顕微鏡で測定した所210℃であつた。

クマガワ抽出器で沸騰溶剤で抽出して、次のものが得られた。

7%アセトン抽出物；結晶性、溶融点155℃

$[\eta]=0.15$



2%エーテル抽出物；結晶性

0%ヘプタン抽出物

残りの高度結晶性重合体は膨潤し、ベンゼン、四塩化炭素に部分的に溶解し、クロロホルムに完全にとける。

#### 実施例 2

実施例1と同様にして20m lのトルエン中のエチルソルベート4.75gと[6.6]ミリモルのブチルリチウムを用い、 $-40^{\circ}\text{C}$ で12時間重合して3.3gの結晶性重合体(図面B)を得た。 $[\eta]=0.22$ 、溶融点 $172^{\circ}\text{C}$ であつた。

#### 実施例 3

実施例1の方法に従い、20m lの無水トルエン中の3.8gのイソプロピルソルベートと5ミリモルのブチルリチウムを用い、 $-70^{\circ}\text{C}$ で12時間重合して0.46gの結晶性重合体(図面C)を得た。

$[\eta]=1.15$ 。

#### 実施例 4

実施例1の方法に従い、20m lのトルエン中の5.2gのブチルソルベート、6ミリモルのブチルリチウムを用い、 $-70^{\circ}\text{C}$ で12時間重合して3.6gの結晶重合体(図面D)を得た。これはCCl<sub>4</sub>に可溶性である。

#### 実施例 5

実施例1の方法に従い、20m lのトルエン中の4.8gのイソブチルソルベート；[6.6]ミリモルのブチルリチウムを用い、 $-40^{\circ}\text{C}$ で12時間重合して2.4gの結晶性重合体(図面E)を得た。

$[\eta]=0.80$ 。

#### 実施例 6

実施例1の方法に従い、3gのラウリルソルベート、5ミリモルのブチルリチウム、5m lのトルエンを用い、 $-50^{\circ}\text{C}$ で1時間重合して0.9gの結晶性重合体を得た。

#### 実施例 7

実施例1の方法に従い、n-ヘプタンから結晶させた2gのメチル-β-スチリルアクリレート(4-フェニル-1-カルボキシ-メトキシ-ブタジエン)、30m lのトルエンを10ミリモルのブチルリチウムの存在下で $-40^{\circ}\text{C}$ で12時間重合させて0.21gの結晶性重合体(図面F)を得た。この融点は $230^{\circ}\text{C}$ 以上である。

#### 実施例 8

実施例1の方法に従い、22.6gのエチル-β-スチリルアクリレート、80m lのトルエン、10モルのブチルリチウムを用い、 $-40^{\circ}\text{C}$ で20時間重合して16gの結晶性重合体を得た。

#### 実施例 9

実施例1記載の方法により、9.5gのブチル-β-スチリルアクリレート、60m lのトルエン、6モルのブチルリチウムを用い、 $-40^{\circ}\text{C}$ で14時間重合して、融点約 $180^{\circ}\text{C}$ の結晶性重合体6.2gを得た。

#### 実施例 10

トルエン中0.2m lのテトラヒドロフランと1.5モルのブチルリチウムを乾燥した試験管に窒素下で入れた。 $-60^{\circ}\text{C}$ に冷却した後1.9gのメチルペンタジエノエートのトルエン溶液(全体のトルエン15m l)を加えた。15分間重合した後メタノールを入れて重合体を凝固させた。

収量1.4g、融点約 $110^{\circ}\text{C}$ 。

#### 実施例 11

4.8gのブチルソルベート、20m lの無水n-ヘプタン、5ミリモルのブチルリチウムを用い、実施例1の方法により $-70^{\circ}\text{C}$ で12時間重合して2.16gの結晶性重合体を得た。 $[\eta]=0.56$ 、X線検査の結果は実施例4と同じであつた。

#### 実施例 12

4.8gのブチルソルベート、20m lの無水ジエチレングリコールジエチルエーテル、13ミリモルのブチルリチウムを用い、 $-60^{\circ}\text{C}$ で12時間実施例1と同様に重合して0.5gの重合体を得た。これはX線検査の結果実施例4で得られるのと同じであつた。

#### 実施例 13

3.8gのブチルソルベート、20m lの無水ジエチルエーテル、6.6ミリモルのブチルリチウムを用い、 $-60^{\circ}\text{C}$ で12時間実施例1と同様に重合して、2.5gの重合体を得た。これはX線検査の結果実施例4のものと同じであつた。

#### 実施例 14

0.5gのフルオレンを窒素の下で乾燥試験管内に入れ、室温で3時間、3ミリモルのブチルリチウムを含むトルエンと反応させた。

$-50^{\circ}\text{C}$ に冷却後かくして得られたフルオレニルリチウムに3.9gのメチルソルベートを加えた。16時間重合して2.7gの結晶性重合体を得られた。

#### 実施例 15

ブチルリチウムとジエチルアミンとを $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ で3時間反応して得られたリチウムジメチルアミド(4ミリモル)のトルエン懸濁体に、 $-40^{\circ}\text{C}$ で2.9gのブチルソルベートを加えた。14時間重合して1.4gの重合体を得た。

## 実施例 16

テトラヒドロフラン中でリチウムとベンゾフェノンとを反応させて得られたケチルリチウム2モルの溶液に $-46^{\circ}\text{C}$ で、窒素の下で150ccのトルエン中2.9gのメチルソルベートを加えた。24時間重合した後0.07gの重合体を得た。

## 実施例 17

3.5ミリモルのオクチルナトリウムを含むヘプタン懸濁体5mlに $-50^{\circ}\text{C}$ で2.9gのブチルソルベートを加えた。14時間重合して0.05gの重合体が凝固した。

## 実施例 18

0.2mlのテトラヒドロフラン、1.3ミリモルのブチルリチウム、16cm<sup>3</sup>の無水トルエン、2.9gのブチルソルベートを、実施例10の方法で重合を行い、 $-45^{\circ}\text{C}$ で15分重合して0.45gの結晶性重合体を得た。

## 実施例 19

0.33mlのアニソール、1.5ミリモルのブチルリチウム、2.9gのメチルソルベート、15mlのトルエンを用い実施例10の方法により $-50^{\circ}\text{C}$ で重合を行い、 $-40^{\circ}\text{C}$ で16時間で0.45gの結晶性重合体を得た。

## 実施例 20

0.16mlのピリジン、2ミリモルのブチルリチウム、2.9gのメチルソルベート、15mlのトルエンを用い前例と同様にして $-60^{\circ}\text{C}$ 乃至 $-40^{\circ}\text{C}$ の温度で重合を行つて、16時間後に0.5gの重合体を得た。

## 実施例 21

実施例19の方法に従い、0.4mlのトリブチルアミン、2ミリモルのブチルリチウム、2.9gのメチルソルベート、15mlのトルエンを用い、 $-60^{\circ}\text{C}$ 乃至 $-40^{\circ}\text{C}$ で16時間後に1.15gの重合体を得た。

## 実施例 22

実施例19の方法に従い、0.25mlのジメチルアニリン、2ミリモルのブチルリチウム、2.9gのメチルソルベート、15mlのトルエンを用い、 $-60^{\circ}\text{C}$ ならびに $-40^{\circ}\text{C}$ で16時間重合して0.05gの重合体を得た。

## 実施例 23

実施例19の方法を用い、0.52gのトリフェニルホスフィン、2ミリモルのブチルリチウム、15mlのトルエン、2.85gのブチルソルベートを、 $-50^{\circ}\text{C}$ で16時間で2.0gの重合体を得た。

## 実施例 24

0.72gのテトラブチルアンモニウムアーグイドを20mlのトルエン中のブチルリチウム4ミリモルと室温で、窒素の下で反応させた。かくして2個の分離した液相が得られた。混合物を $-40^{\circ}\text{C}$ に冷却した後、2.8gのブチルソルベートを導入した。16時間重合して、2.05gの結晶性重合体を得られた。

## 実施例 25

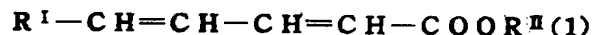
2gの結晶質ポリブチルソルベートを60mlの温アセトンにとかした。10mlのエチルアルコール中4gのKOHを含む溶液を滴加した。少時間の後ソルビン酸重合体のナトリウム塩からなる粉末が沈澱した。

このポリ塩は水に可溶性であり、ポリ酸は塩酸で酸性化することによつて水溶液から分離できるこのポリ酸はアルカリ水溶液に可溶性であり、メタノール、アセトンに可溶性であるが、しかし水およびベンゼンに僅かにとける。

ベンゼンに不溶性の生成物の赤外線スペクトルは二重結合のトランス配位を有する不飽和ポリ酸であることを示した。

本発明の態様に次のごとくである。

## 1 一般式



(ただしR<sup>I</sup>とR<sup>II</sup>は同種または異種で1乃至16個の炭素原子を含むアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、アニルキル基またはその置換体からなる群から選ばれる)なる、少なくとも2個の二重不飽和結合を有するエステルを $+100^{\circ}\text{C}$ 乃至 $-120^{\circ}\text{C}$ の温度で、週期律表第一族の金属の化合物からなる触媒の存在下で重合して高度規則的構造を有する重合体となすことを特徴とするエステルの重合方法。

2 触媒としてリチウム化合物を使用する1記載の方法。

3 リチウム化合物がブチルリチウムである2記載の方法。

4 リチウム化合物がリチウムフルオレニルである2記載の方法。

5 リチウム化合物がリチウムジメチルアミドである2記載の方法。

6 リチウム化合物がリチウムケチルである2記載の方法。

7 触媒としてナトリウムアルキル化合物を使用する1記載の方法。

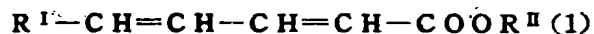
8 ナトリウムアルキルとしてナトリウムオクチルを用いる7記載の方法。

- 9 重合を+20乃至-100℃の温度で行う1乃至8記載の方法。
- 10 R<sup>I</sup>がメチルおよびフェニルからなる群から選ばれる1乃至9記載の方法。
- 11 R<sup>II</sup>がメチル、エチル、イソプロピル、ブチル、イソブチルおよびヘキサデシルからなる群から選ばれる1乃至9記載の方法。
- 12 ソルビン酸のメチルエステルを高度規則的構造の結晶性重合体に重合する1記載の重合法。
- 13 ソルビン酸のエチルエステルを高度規則的構造の結晶性重合体に重合する1記載の重合法。
- 14 ソルビン酸のイソプロピルエステルを高度規則的構造の結晶性重合体に重合する1記載の重合法。
- 15 ソルビン酸のブチルエステルを高度規則的構造の結晶性重合体に重合する1記載の重合法。
- 16 ソルビン酸のイソブチルエステルを高度規則的構造の結晶性重合体に重合する1記載の重合法。
- 17 ソルビン酸のドデシルエステルを高度規則的構造の結晶性重合体に重合する1記載の重合法。
- 18 β-スチリルアクリレート-1のメチルエステルを高度規則的構造の結晶性重合体に重合する1記載の重合法。
- 19 β-スチリルアクリレート-2のメチルエステルを高度規則的構造の結晶性重合体に重合する1記載の重合法。
- 20 β-スチリルアクリレート-3のエチルエステルを高度規則的構造の結晶性重合体に重合する1記載の重合法。
- 21 β-ビニルアクリレート-1のメチルエステルを高度規則的構造の結晶性重合体に重合する1記載の重合法。
- 22 重合を脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素およ

- びレウイスによる塩基性を有する有機化合物からなる群から選ばれた1種またはそれ以上の溶剤の存在下で行う1乃至21記載の方法。
- 23 溶剤がトルエンである22記載の方法。
- 24 溶剤がヘプタンである22記載の方法。
- 25 溶剤が酸素を含有するレウイスによる有機塩基である22記載の方法。
- 26 溶剤がエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコール、ジエチルエーテルからなる群から選ばれる25記載の方法。
- 27 溶剤が酸素を含むレウイスによる有機塩基である22記載の方法。
- 28 溶剤がピリジン、ジメチルアニリン、トリブチルアミンからなる群から選ばれる27記載の方法。
- 29 溶剤が第3級ホフィンである22記載の方法。
- 30 炭化水素溶剤、 $[R_nA]_mX_n$  (ただしRは炭化水素残基、AはN・PおよびSからなる群から選ばれた元素、Xは陰イオン残基、m・nおよびPは整数)なる型のオニウム塩の存在で行う1乃至21記載の方法。
- 31 前記各項記載の方法で得られた重合体の熱可塑性材料。

#### 特 許 請 求 の 範 囲

##### 1 一般式



(ただしR<sup>I</sup>とR<sup>II</sup>は同種または異種で1乃至16個の炭素原子を含むアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、アラルキル基またはその置換体からなる群から選ばれる)なる、少なくとも2個の二重不飽和結合を有するエステルを+100乃至-120℃の温度で週期律表第一族の金属の化合物からなる触媒の存在下で重合して高度規則的構造を有する重合体となすことを特徴とするエステルの重合方法。

(7)

特公 昭 37-18895

